

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 FEV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260399

|  |  |  |      |
|--|--|--|------|
| <b>REMISE DES PIÈCES</b><br>DATE <b>13 FEV 2002</b><br>LIEU <b>75 INPI PARIS</b><br>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI<br>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>13 FEV. 2002</b><br>Vos références pour ce dossier (facultatif) <b>B1329FR</b> |  | <b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE<br>Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH<br>109, boulevard Haussmann<br>75008 PARIS                        |      |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie   |  |  |      |
| <b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE  |  | Cochez l'une des 4 cases suivantes   |      |
| Demande de brevet  |  | <input checked="" type="checkbox"/>  |      |
| Demande de certificat d'utilité  |  | <input type="checkbox"/>   |      |
| Demande divisionnaire  |  | <input type="checkbox"/>   |      |
| Demande de brevet initiale   |  | N°   | Date |
| ou demande de certificat d'utilité initiale  |  | N°   | Date |
| Transformation d'une demande de brevet européen  |  | <input type="checkbox"/>   | Date |
| Demande de brevet initiale   |  | N°   | Date |
| <b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)<br>Composition pour le traitement d'alliages de magnésium.   |  |  |      |
| <b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE   |  | Pays ou organisation<br>Date<br>Pays ou organisation<br>Date<br>Pays ou organisation<br>Date<br><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» |      |
| <b>5</b> DEMANDEUR   |  | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  |      |
| Nom ou dénomination sociale  |  | UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (Paris 6)   |      |
| Prénoms  |  |  |      |
| Forme juridique  |  | Etablissement Public à caractère scientifique, culturel et professionnel   |      |
| N° SIREN   |  |  |      |
| Code APE-NAF   |  |  |      |
| Adresse  |  | 4, Place Jussieu   |      |
| Rue  |  |  |      |
| Code postal et ville   |  | 75005 PARIS  |      |
| Pays   |  | FRANCE   |      |
| Nationalité  |  | Française  |      |
| N° de téléphone (facultatif)   |  |  |      |
| N° de télécopie (facultatif)   |  |  |      |
| Adresse électronique (facultatif)  |  |  |      |



BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

|  |                      |  |       |
|--|----------------------|--|-------|
| REMISE DES PIÈCES<br>DATE 75 INPI PARIS<br>LIEU 0201772  |                      | Régistré à l'INPI  |       |
| N° D'ENREGISTREMENT<br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI  |                      | DB 540 W / 260053  |       |
| Vos références pour ce dossier :<br>(facultatif)   |                      | B0411FR  |       |
| <input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE   |                      |  |       |
| Nom  |                      |  |       |
| Prénom   |                      |  |       |
| Cabinet ou Société   |                      | Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH   |       |
| N° de pouvoir permanent et/ou<br>de lien contractuel   |                      |  |       |
| Adresse  | Rue                  | 109, boulevard Haussmann   |       |
|  | Code postal et ville | 75008  | PARIS |
| N° de téléphone (facultatif)   |                      | 01.53.30.26.30.  |       |
| N° de télécopie (facultatif)   |                      | 01.53.30.26.39.  |       |
| Adresse électronique (facultatif)  |                      | sueur@compuserve.com   |       |
| <input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)  |                      |  |       |
| Les inventeurs sont les demandeurs   |                      | <input type="checkbox"/> Oui<br><input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée   |       |
| <input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE   |                      | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)   |       |
| Établissement immédiat<br>ou établissement différé   |                      | <input checked="" type="checkbox"/><br><input type="checkbox"/>  |       |
| Paiement échelonné de la redevance   |                      | Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Oui<br><input checked="" type="checkbox"/> Non   |       |
| <input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX<br>DES REDEVANCES  |                      | Uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)<br><input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence): |       |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,<br>Indiquez le nombre de pages jointes   |                      |  |       |
| <input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR<br>OU DU MANDATAIRE<br>(Nom et qualité du signataire)<br>Yvette SUEUR (CPI 92-1232) |                      | VISA DE LA PRÉFECTURE<br>OU DE L'INPI<br>  |       |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention concerne le traitement d'alliages de magnésium en vue d'améliorer leur résistance à la corrosion.

Les alliages de magnésium présentent un grand intérêt du fait de leur légèreté. Les applications concernent notamment les industries du transport (automobile et aéronautique), le matériel médical et la téléphonie mobile. Un des points faibles de ces matériaux est leur sensibilité à la corrosion. La protection contre la corrosion peut être obtenue par dépôt d'un revêtement ou par traitement de la surface. Les couches protectrices peuvent être réalisées soit par conversion chimique, soit par anodisation dans des solutions contenant des sels de métaux et des métalloïdes.

Les traitements d'anodisation ont été effectués dans des cellules électrochimiques dont l'électrolyte contient un peroxyde ou un oxydant puissant tel qu'un chromate, un vanadate ou un permanganate. Un inconvénient de l'utilisation des ces électrolytes réside dans la présence d'ions de métaux de transition parmi lesquels certains se présentent sous forme d'espèces toxiques, par exemple  $\text{Cr}^{6+}$ . D'autres électrolytes ne contenant pas de métaux de transition ont été proposés. Ainsi, US-4,978,432 décrit l'anodisation de pièces en alliage de magnésium à l'aide d'un électrolyte contenant des anions borate et/ou sulfate introduits sous forme d'acide. La couche protectrice qui se forme à la surface de la pièce d'alliage de magnésium présente cependant une porosité élevée, qui nuit à l'efficacité de la protection.

Les inventeurs ont trouvé que, de manière surprenante, l'utilisation d'un électrolyte contenant un sel de niobium dans un procédé de traitement par anodisation d'une pièce en alliage de magnésium permettait d'obtenir à la surface de ladite pièce, une couche protectrice et adhérente ayant une porosité très faible.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet une composition pour le traitement d'alliages de magnésium par anodisation, un procédé de traitement des alliages de magnésium à l'aide de ladite composition, ainsi que les alliages traités obtenus.

Une composition selon l'invention pour le traitement d'un alliage de magnésium par anodisation est une solution aqueuse contenant un sel de niobium, de l'acide fluorhydrique, et éventuellement un sel de zirconium, dont le pH est maintenu à une valeur entre 7 et 10, de préférence entre 8 et 9,5.

Le sel de niobium peut être choisi parmi les oxydes et les fluorures. Le pentoxyde de niobium est particulièrement préféré.

Il est préférable que la composition de traitement soit sursaturée en pentoxyde de niobium, correspondant à une concentration de 0,04 mole/l. Le pentoxyde de niobium forme avec l'acide fluorhydrique, des complexes fluoroniobate (fluoroniobyle) qui décomposent l'eau avec dégagement d'hydrogène en s'oxydant sur les sites cathodiques en surface. Les ions de magnésium formés sur les sites anodiques réagissent avec les complexes de niobium ou d'autres espèces intermédiaires pour former, sur la surface de l'alliage de magnésium, des mélanges d'oxydes (hydratés) de niobium (insolubles), d'oxydes de magnésium, éventuellement d'oxydes d'aluminium et d'autres espèces.

Les compositions contenant un sel de zirconium sont préférées. Le sel de zirconium peut être choisi parmi les oxydes et les fluorures.  $ZrF_4$  est particulièrement préféré.

Le pH de la solution est contrôlé par addition de composés tels que  $NH_4OH$  ou une amine (par exemple l'hexaméthylènetétramine ou l'hexaméthylènediamine).

Une composition de traitement selon l'invention peut contenir en outre d'autres constituants, notamment d'autres oxydants tels que l'acide phosphorique et l'acide borique.

Dans un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention pour le traitement d'un alliage de magnésium contient :

- de 0,01 à 0,04 mole/l de pentoxyde de niobium,
- de 20 à 50 ml/l d'acide fluorhydrique,
- jusqu'à 0,04 mole/l de fluorure de zirconium,
- de 50 à 70 g/l de  $H_3PO_4$ ,
- de 30 à 70 g/l de  $H_3BO_4$ .

- la quantité requise d'une solution aqueuse d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) à 28 % pour ajuster le pH à une valeur entre 7 et 10, de préférence entre 8,5 et 9.

Une composition selon l'invention pour le traitement  
5 d'une pièce en alliage de magnésium peut être obtenue en dissolvant sous agitation le sel de niobium dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique, puis en ajoutant successivement le sel de zirconium, l'acide phosphorique, puis l'acide borique sous forme d'une solution aqueuse, puis  
10 les composés destinés à ajuster le pH, les différentes étapes étant effectuées sous agitation pendant une durée suffisante pour obtenir la dissolution des composés ajoutés.

Plus particulièrement, une composition selon l'invention peut être obtenue par un procédé en plusieurs étapes dans  
15 lequel :

- on dissout le pentoxyde de niobium dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à chaud (par exemple à 50 °C) et sous agitation pendant une dizaine d'heures
- on ajoute le sel de zirconium et on laisse sous  
20 agitation jusqu'à la dissolution des sels
- on introduit l'acide phosphorique
- on introduit l'acide borique sous forme d'une solution aqueuse
- on ajuste le pH à une valeur entre 8,5 et 9 par addition  
25 d'une solution aqueuse d'ammoniac 28 % ou d'une amine telle que l'hexaméthylènetétramine ou l'hexaméthylènediamine.

Le procédé de traitement d'un alliage de magnésium selon l'invention consiste à soumettre ledit alliage à une électrolyse dans une cellule électrochimique dans laquelle il  
30 fonctionne comme anode (+), caractérisé en ce que :

- la cellule électrochimique contient comme électrolyte une composition selon l'invention à une température entre 20°C et 40°C,
- on applique à la cellule une tension initiale  
35 suffisante pour créer une densité de courant entre 1,5 et 2,5 A/dm<sup>2</sup>, puis on augmente la tension progressivement jusqu'à une valeur entre 240 et 330 V pour maintenir la densité de courant initiale.

La durée de l'électrolyse est de 5 à 30 min, de préférence de 15 à 25 min.

On utilise de préférence pour l'alimentation électrique de la cellule électrochimique, une source de courant continu  
5 reliée en série à une source de courant alternatif, de manière que le rapport  $I_{\text{courant alternatif}} / I_{\text{courant continu}}$  soit d'environ 0,15 à 0,30.

Il est souhaitable de soumettre la pièce à protéger à un traitement préliminaire de nettoyage de la surface, avant de  
10 l'introduire dans la cellule d'électrolyse. Ce traitement préliminaire peut par exemple consister en un nettoyage mécanique à l'aide de disques abrasifs tels que des disques de SiC, suivi d'un dégraissage dans une solution de phosphate et de carbonate à chaud, et d'un décapage dans une solution  
15 diluée d'acide phosphorique et d'acide fluorhydrique ou d'un dégraissage et d'un décapage.

Une pièce d'alliage de magnésium, traitée selon le procédé de la présente invention, comporte à sa surface une couche dure adhérente, contenant des oxydes de Zr, Mg et Nb,  
20 ainsi que des fluorures de Mg, Zr, des phosphates et des borates.

La porosité d'une telle couche est nettement plus faible que la porosité des couches obtenues par les procédés de traitement électrolytique de l'art antérieur. La faible  
25 porosité résiduelle peut être diminuée davantage par un traitement complémentaire, dit de colmatage. Le traitement peut consister en une alternance d'étapes d'immersion dans un bain et de séjour à l'air, suivies d'un recuit à 75°- 150°C sous oxygène pendant quelques heures. Il est avantageux  
30 d'utiliser, pour le bain de colmatage, une solution aqueuse acide contenant du pentoxyde de niobium, un sel de cérium soluble dans l'eau et un sel de zirconium, plus particulièrement une composition qui a un pH compris entre 2,4 et 6 et qui contient de 0,02 à 0,05 mole/l de pentoxyde  
35 de niobium, de 1 à 2,5 ml/l d'acide fluorhydrique, au plus 0,1 mole/l de sel de zirconium, de 0,03 à 0,1 mole/l de sel de cérium soluble dans l'eau. Une composition préférée pour le bain de colmatage est la suivante :

- HF (à 48 %) 2,3 ml/l,
- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0,04 mole/l,
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,068 mole/l,
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,068 mole/l,
- 5 -  $\text{NH}_4\text{F}$  (97 %) ~ 0,3 mole/l.

Le colmatage peut être effectué également dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  à chaud.

Les couches ainsi obtenues peuvent servir de couche de protection finale ou de support pour une peinture.

10 Les pièces d'alliage de magnésium traitées selon le procédé de l'invention présentent, par rapport à une pièce non traitée, une résistance à la corrosion améliorée. Pour vérifier l'amélioration de la résistance à la corrosion, les échantillons ont été soumis à la voltampérométrie dans un milieu agressif (par exemple dans une solution à 0,5 mole/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sous polarisation). Les courbes représentant la variation du courant en fonction du potentiel en milieu corrosif montrent un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs plus positives et une diminution importante des courants de corrosion et de dissolution anodique, par rapport à l'alliage non traité.

20 La présente invention est décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

### 25 *Exemple 1*

#### Préparation d'une composition de traitement

On a introduit dans environ 150 ml d'eau, 34 ml de HF à 48%, puis on a ajouté à chaud 0,025 mole de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et on a soumis le mélange à agitation pendant environ 10 heures pour dissoudre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ensuite, on a ajouté 0,03 mole de  $\text{ZrF}_4$  sous agitation à chaud, et l'agitation a été maintenue pendant environ 24 heures pour dissoudre totalement  $\text{ZrF}_4$ . Après dissolution complète de  $\text{ZrF}_4$ , on a ajouté 60 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , puis 70 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  préalablement dissout dans l'eau. Le pH a été ajusté à une valeur de 8,5-9 par addition d'une solution aqueuse d'ammoniac 28 % et on a ajouté la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 1 litre de solution.



### Traitement d'un alliage

On a traité un alliage de magnésium AZ91D à l'aide de la composition obtenue ci-dessus. L'alliage AZ91D est un alliage de magnésium contenant 9% d'aluminium et 1% de zinc.

5 La pièce à traiter a été placée dans une cellule d'électrolyse contenant la composition ci-dessus et elle a été reliée à l'anode(+). La cathode est en acier inoxydable. On a ensuite appliqué entre l'anode et la cathode un potentiel croissant jusqu'à une valeur entre 240 et 330 V de  
10 manière à maintenir la densité de courant à une valeur entre 1,4 et 2 A/dm<sup>2</sup>. Le courant est un courant continu auquel on superpose un courant alternatif. La tension est maintenue pendant une durée de 20 min. Durant l'anodisation, on agite la solution de traitement.

### 15 Analyse du revêtement obtenu

La couche obtenue à la surface de la pièce traitée est dense, homogène et faiblement poreuse. L'analyse XPS montre la présence de ZrO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NbO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, des phosphates et des borates de Mg. La couche présente une bonne adhérence  
20 au substrat d'alliage.

### Analyse des performances

La pièce d'alliage traitée a été soumise à des mesures par voltampérométrie et par spectroscopie d'impédance dans une solution aqueuse à 0,5 mole/litre de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous  
25 polarisation. A titre de comparaison, on a effectué les mêmes mesures pour l'alliage AZ91D non traité, et pour l'alliage AZ91D traité selon le procédé de US4,978,432 évoqué précédemment. Les courbes obtenues montrent que, pour l'alliage traité selon l'invention, les courants de corrosion  
30 et de dissolution anodique sont diminués par rapport à l'alliage non traité et par rapport à l'alliage traité selon l'art antérieur. Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie d'impédance.

## Exemple 2

### Préparation d'une composition de traitement

On a introduit dans environ 150 ml d'eau, 34 ml de HF à 48%, puis on a ajouté à chaud 0,035 mole de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et on a soumis le mélange à l'agitation magnétique pendant environ 10 heures pour dissoudre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ensuite, on a ajouté 58 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , puis 70 g de  $\text{H}_3\text{BO}_4$  préalablement dissout dans l'eau. Le pH a été ajusté à une valeur de 8,5-9 à l'aide d'une solution aqueuse d'ammoniac 28 % et le volume total de la solution a été porté à 1 litre par addition de la quantité appropriée d'eau.

### Traitement d'un alliage

On a traité un alliage de magnésium AZ91D identique à celui utilisé dans l'exemple 1 dans les conditions décrites dans l'exemple 1, à l'aide de la composition ci-dessus, puis on a soumis la pièces traitée à un recuit à  $150^\circ\text{C}$ .

### Analyse du revêtement obtenu

La couche obtenue à la surface de la pièce traité est dense, homogène et faiblement poreuse. L'analyse XPS montre la présence de  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{NbO}_x\text{F}_y$ , des phosphates et des borates. La couche présente une bonne adhérence au substrat d'alliage.

### Analyse des performances

La pièce d'alliage traitée a été soumise à des mesures par voltampérométrie et par spectroscopie d'impédance dans une solution aqueuse à 0,5 mole/litre de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sous polarisation.

A titre de comparaison, on a effectué les mêmes mesures pour la pièce traitée selon l'exemple 2 puis soumise à un recuit à  $150^\circ\text{C}$ , pour le même alliage traité selon le procédé de US4,978,432 et soumis à un recuit. Les courbes montrent que, pour l'alliage traité selon l'invention, les courants de corrosion sont diminués par rapport à l'alliage traité selon le procédé de US-4,978,432. Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie d'impédance.

### Revendications

1. Composition pour le traitement d'un alliage de magnésium par anodisation, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une solution aqueuse contenant un sel de niobium et de l'acide fluorhydrique, dont le pH est maintenu à une valeur entre 7 et 10.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de niobium est choisi parmi les oxydes et les fluorures.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de niobium est le pentoxyde de niobium.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un sel de zirconium.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le sel de zirconium est choisi parmi les oxydes et les fluorures.

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le sel de zirconium est  $ZrF_4$ .

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le pH est entre 8 et 9,5.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de l'acide phosphorique et/ou de l'acide borique.

9. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle est sursaturée en pentoxyde de niobium.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre  $NH_4OH$  ou une amine pour la correction du pH.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 0,01 à 0,04 mole/l de pentoxyde de niobium,
- de 20 à 50 ml/l d'acide fluorhydrique,
- jusqu'à 0,04 mole/l de fluorure de zirconium,
- de 50 à 70 g/l de  $H_3PO_4$ ,
- de 30 à 70 g/l de  $H_3BO_4$ .
- la quantité requise d'une solution aqueuse d'ammoniac à 28 % pour ajuster le pH à une valeur entre 7 et 10.

12. Procédé de traitement d'un alliage de magnésium consistant à soumettre ledit alliage à une électrolyse dans une cellule électrochimique dans laquelle il fonctionne comme anode (+), caractérisé en ce que :

5        - la cellule électrochimique contient comme électrolyte une composition selon l'invention à une température entre 20°C et 40°C,

10        - on applique à la cellule une tension initiale suffisante pour créer une densité de courant entre 1,5 et 2,5 A/dm<sup>2</sup>, puis on augmente la tension progressivement jusqu'à une valeur entre 240 et 330 V pour maintenir la densité de courant initiale.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que on utilise pour l'alimentation électrique de la cellule électrochimique, une source de courant continu reliée en série à une source de courant alternatif, de manière que le rapport  $I_{\text{courant alternatif}}/I_{\text{courant continu}}$  soit d'environ 0,15 à 0,30.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la durée de l'électrolyse est de 5 à 10 min.

20        15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'au cours d'une étape préliminaire, on soumet la pièce d'alliage à traiter à un nettoyage de la surface.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le nettoyage est un nettoyage mécanique à l'aide de disques abrasifs, suivi d'un dégraissage dans une solution de phosphate et de carbonate à chaud, et d'un décapage dans une solution diluée d'acide phosphorique et d'acide fluorhydrique, ou un dégraissage suivi d'un décapage.

17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'électrolyse est suivie d'un traitement de colmatage.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le traitement de colmatage consiste en une alternance d'étapes d'immersion dans un bain et de séjour à l'air, suivies d'un recuit à 75° - 150°C sous oxygène pendant quelques heures.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le bain de colmatage est une solution aqueuse acide contenant du pentoxyde de niobium, du nitrate de cérium et du

12. Procédé de traitement d'un alliage de magnésium consistant à soumettre ledit alliage à une électrolyse dans une cellule électrochimique dans laquelle il fonctionne comme anode (+), caractérisé en ce que :

5        - la cellule électrochimique contient comme électrolyte une composition selon l'invention à une température entre 20°C et 40°C,

10        - on applique à la cellule une tension initiale suffisante pour créer une densité de courant entre 1,5 et 2,5 A/dm<sup>2</sup>, puis on augmente la tension progressivement jusqu'à une valeur entre 240 et 330 V pour maintenir la densité de courant initiale.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que on utilise pour l'alimentation électrique de la cellule électrochimique, une source de courant continu reliée en série à une source de courant alternatif, de manière que le rapport  $I_{\text{courant alternatif}}/I_{\text{courant continu}}$  soit d'environ 0,15 à 0,30.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la durée de l'électrolyse est de 5 à 30 min.

20        15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'au cours d'une étape préliminaire, on soumet la pièce d'alliage à traiter à un nettoyage de la surface.

25        16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le nettoyage est un nettoyage mécanique à l'aide de disques abrasifs, suivi d'un dégraissage dans une solution de phosphate et de carbonate à chaud, et d'un décapage dans une solution diluée d'acide phosphorique et d'acide fluorhydrique, ou un dégraissage suivi d'un décapage.

30        17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'électrolyse est suivie d'un traitement de colmatage.

35        18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le traitement de colmatage consiste en une alternance d'étapes d'immersion dans un bain et de séjour à l'air, suivies d'un recuit à 75° - 150°C sous oxygène pendant quelques heures.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le bain de colmatage est une solution aqueuse acide contenant du pentoxyde de niobium, du nitrate de cérium et du

nitrate de zirconyle ou une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  à chaud.



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

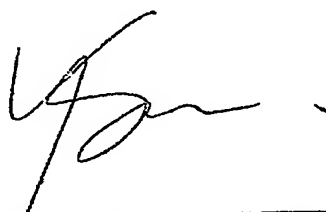
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75000 Paris Cedex 03

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DD 113 W / 260399

|   |                      |   |           |
|---|----------------------|---|-----------|
| Vos références pour ce dossier<br>(facultatif)  |                      | B0411FR   |           |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL  |                      | 0201572   |           |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)<br>Compositions pour le traitement d'alliages de magnésium.  |                      |   |           |
| LE(S) DEMANDEUR(S) :<br>UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (Paris 6)<br>Etablissement Public à caractère scientifique, culturel et professionnel<br>4, Place Jussieu<br>75005 PARIS                                   |                      |   |           |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). |                      |   |           |
| Nom   |                      | ARDELEAN  |           |
| Prénoms   |                      | Hélène  |           |
| Adresse   | Rue                  | 7bis, rue Camille Flammarion  |           |
|   | Code postal et ville | 91120   | PALaiseau |
| Société d'appartenance (facultatif)   |                      |   |           |
| Nom   |                      | MARCUS  |           |
| Prénoms   |                      | Philippe  |           |
| Adresse   | Rue                  | 36, rue Vignoles  |           |
|   | Code postal et ville | 75020   | PARIS     |
| Société d'appartenance (facultatif)   |                      |   |           |
| Nom   |                      |   |           |
| Prénoms   |                      |   |           |
| Adresse   | Rue                  |   |           |
|   | Code postal et ville |   |           |
| Société d'appartenance (facultatif)   |                      |   |           |
| DATE ET SIGNATURE(S)<br>DU (DES) DEMANDEUR(S)<br>OU DU MANDATAIRE<br>(Nom et qualité du signataire)<br>Le 13 février 2002<br>Yvette SUEUR (CPI 92-1232)   |                      |  |           |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.